

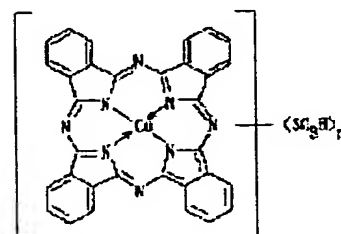
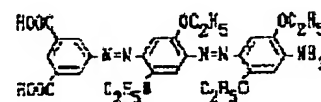
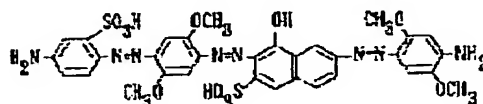
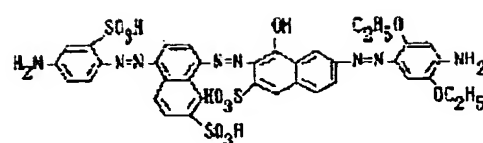
W 1231-01

## WATER-BASE INK AND INK-JET RECORDING METHOD USING THE INK

Patent number: JP7228810  
 Publication date: 1995-08-29  
 Inventor: YOSHIDA NAOHIRO; others: 01  
 Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP  
 Classification:  
 - international: C09D11/00; C09D11/16  
 - european:  
 Application number: JP19940315021 19941219  
 Priority number(s):

## Abstract of JP7228810

**PURPOSE:** To obtain a water-base ink giving a recorded image having excellent water-resistance, high density and high picture quality and effective for preventing the bronze phenomenon of black ink by adding a basic amino acid to a water-base ink composed of a water-soluble dye and water.  
**CONSTITUTION:** This water-base ink is produced by incorporating (A) a water-base ink composed of (i) a water-soluble dye, preferably an azo or phthalocyanine dye [e.g. an azo dye of formula I to formula III, etc., or a phthalocyanine dye of formula IV (n is 3 or 4), etc.]] and (ii) water with (B) a basic amino acid (e.g. arginine, lysine or ornithine, especially preferably lysine or arginine). The amount of the component (i) is 0.1-20wt.%, preferably 0.3-10wt.%, more preferably 1-5wt.% based on the total water-soluble ink and that of the component B is 0.01-20wt.%, preferably 0.1-10wt.%, more preferably 1-5wt.% based on the total water-base ink.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228810

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z			
11/16	P U C			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-315021

(22) 出願日 平成6年(1994)12月19日

(31) 優先権主張番号 特願平5-319759

(32) 優先日 平5(1993)12月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 吉田 直弘

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化成株式会社黒崎工場内

(72) 発明者 佐藤 伸好

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 水性インク及びそれを用いたインクジェット記録方法

## (57) 【要約】

【構成】 少なくとも水溶性染料と水とからなる水溶性記録液において、塩基性アミノ酸を含有することを特徴とする水性インク及び該水性インクを使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【効果】 水性インクとして普通紙に記録した場合にもインクの耐水性を保ち、いわゆるブロンズ現象を防止し、記録像の濃度が濃く、十分なコントラストが得られ、かつ鮮明である画像が得られる。

大成化工株式会社

02年11月18日

蔵書印

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水溶性染料と水とからなる水性インクにおいて、塩基性アミノ酸を含有することを特徴とする水性インク。

【請求項2】 少なくとも水溶性染料と水と塩基性アミノ酸を含んでなる水性インクを使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水性インクに関するものである。更に詳しくは、これを用いて記録を行った場合に、記録像の耐水性が向上し、良好な記録像濃度及び画質がえられる水性インクに関するものであり、特に黒色系インクの場合に顕著な画像のブロンズ現象を防止できる水性インクに関するものである。また、本発明の他の目的は、該水性インクを使用するインクジェット記録方法を提供することに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、主たるインクとしては顔料インクおよび染料インクがある。顔料インクは染料インクに比較して耐光性、耐水性に優れ、記録像は変色したり色あせることなく良好な画像形成が可能であるため、様々な分野で使用されている。しかしながら経時的に顔料が凝集しやすく、ペン先やノズルでの目詰まりを生じたり、インク保存中に沈殿を生じたりして、インクの安定性としては不安定であるという問題をかかえているのが現状である。

【0003】一方、染料インクは凝集などの問題はないため、種々検討され、これも様々な分野で利用がされている。例えば、ノンインパクト記録法などは、記録時に於ける騒音の発生が小さいという利点があり、その中でも、高速記録が可能であり、而も所謂普通紙に特別の定着処理を必要とせずに記録が行えるインクジェット記録法は極めて有力な記録法であって、これまでも様々な方式が考案され、改良が加えられて商品化されたものもある。

【0004】この様な記録法では、インクとしては顔料及び染料ともに使用可能であるが、顔料は前述の安定性などの問題があり、そのような問題を回避するためには染料が用いられることが多い。しかしながら、水溶性染料をもちいたインクでは保存安定性、吐出安定性などに優れるものの、耐水性に関しては満足なものが得られていなかった。さらに、染料を記録剤として用いると、記録像が乾燥するにつれて染料の結晶が紙上に析出し、記録像が光を反射して黄色ないし茶色に光って金属光沢を

放つ、いわゆるブロンズ現象が生じるといった問題があった。ブロンズ現象が生じると光を反射するので、記録像の濃度が低下するばかりでなく、色調もインクとして要求されるものとは大きくずれてしまう。この現象を防止するために、N-ヒドロキシエチルモルホリンやモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンをインク中に添加することが知られているが、これらをインク中に添加すると少量でもインクのpHが11以上の高い値になってしまう。この高pHインクはインクに触れるノズルの腐食などインク吐出に問題があり、さらには取り扱い時に誤って人が触れた場合の安全性に欠ける。またこれらアルカノールアミンを添加すると、ブロンズ現象を低減できても、耐水性を低下させるという問題があり、真に満足される水性インクは得られていなかった。一方、特開平5-295292号公報には、サインペン等の筆記用具用インク等の用途に、着色剤として、水溶性の染料を使用し、アミノ酸として、L-アラニン、グリシン等のアミノ酸、アミノ酸誘導体の樹脂などを使用した例が記載されている。しかし、塩基性アミノ酸を使用した例の記載は全くなく、まして、記録画像の色濃度や耐水性の向上やブロンズ現象の防止に関する記載は一切ない。

## 【0005】

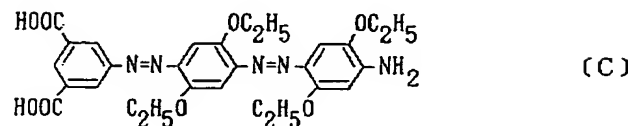
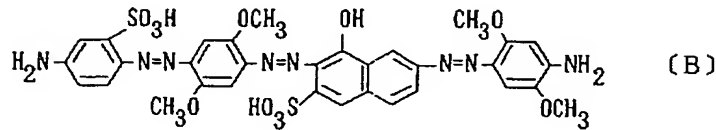
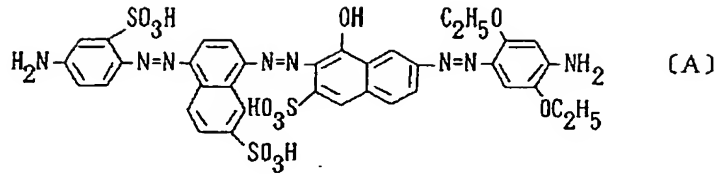
【発明が解決しようとする課題】本発明は、水性インクとして、普通紙に記録した場合にもインクの耐水性を保ち、ブロンズ現象を防止し、記録像の濃度が濃く、十分なコントラストが得られ、かつ鮮明である水性インクの提供及び該インクを使用したインクジェット記録方法の提供を目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも水溶性染料と水と塩基性アミノ酸を含むことを特徴とする水性インクを要旨とする。本発明で対象となる水溶性染料としては、特に制限されず、カラーインデックスに記載された酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料等の他、水性インクの着色剤等として公知の水溶性染料が使用できる。中でもアゾ系及びフタロシアニン系の染料が好ましい。また、特にブロンズ現象は、黒色系インクの場合、更には耐水性の優れた黒色系インクの場合に特に顕著であるので、黒色系染料を使用した水性インクに効果が高い。これらの染料の構造を例示すれば、例えば遊離酸の形で下記構造式〔A〕、〔B〕及び〔C〕等で表されるアゾ系染料が挙げられる。

## 【0007】

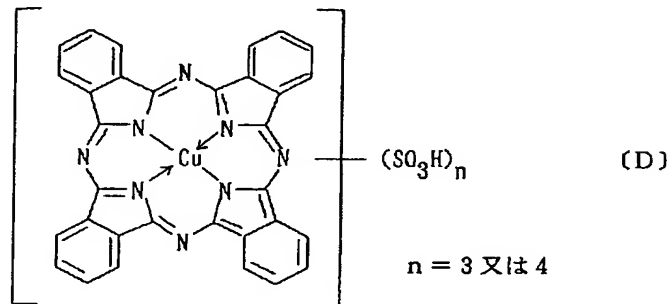
## 【化1】



また、例えば遊離酸の形で下記構造式〔D〕等で表されるフタロシアニン系染料も好ましく用いられる。

\*【0008】

\*【化2】



【0009】これら例示された染料は本発明に使用される水溶性染料の一例にすぎずこれら染料と同じ基本骨格の染料をはじめ、基本骨格の異なるものも含めて多数の染料が使用できる。これら水溶性染料の水溶性インク中における濃度は、通常全水溶性インクに対して0.1～20重量%、好ましくは0.3～10重量%、より好ましくは1～5重量%の範囲である。また、これら水溶性染料は一種のみならず二種以上を混合して用いてもよい。

【0010】本発明で用いられる塩基性アミノ酸の具体例としては、アルギニン、リジン、オルニチン及びこれらのアルキル基に置換基を導入したものなどがよく、また特に好ましくはリジン、アルギニンなどがよい。このような塩基性アミノ酸の置換基としては、具体的には置換もしくは非置換のアルキル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、フェニル基等が挙げられる。これら塩基性アミノ酸の水溶性インク中における濃度は、通常全水性インクに対して0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは1～5重量%の範囲である。20重量%以上であるとインク中に沈殿を生じたり、ノズルの目詰まりが生じる恐れがあり、また0.01重量%未満であると十分に本発明の効果が得られない。また、これらアミノ酸は一種のみならず二種以上を混合し

て用いてもよい。

【0011】本発明の水溶性インクには、常法に従って水及び、公知の種々の水溶性有機溶媒、添加剤が配合される。水溶性有機溶媒の具体例としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類、トリエタノールアミン、エチルジエタノールアミン等のアルコールアミン類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、その他N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、一種のみならず二種以上を混合して用いてもなんら問題はない。これら水溶性有機溶媒の水溶性インク中における濃度は、通常全組成物に対して1～40重量%、好ましくは3～30重量%、さらに好ましくは5～20重量%の範囲がよい。40重量%を超えると記録像のニジミが激しくなるなど印字品位が悪化する場合がある。また1重量%未満では、

吐出オリフィスの目詰まりを発生しやすく、また一般に記録像の浸透性、乾燥性が悪くなる。また湿潤剤等の添加剤としては尿素、チオ尿素等が挙げられる。上記のほかに必要に応じて界面活性剤、pH調整剤、防腐剤、防カビ剤、蒸発促進剤、キレート化剤等の添加剤を添加してもよい。本発明の水溶性インクは、上記の各成分を混合、溶解し、公知の方法で処理することにより調製できる。本発明の水溶性インクは、筆記具（万年筆、サインペン、水性ボールペン、水性マーカー等）の用途やインクジェット記録の用途に使用できる。

【0012】このうち、インクジェット記録は、微小滴による記録であること等により、記録画像は高画質、高解像度であり、また感熱転写記録等に比べてもコストが安価であるため、オフィスでの使用や、フルカラー画像での使用も多く、従って更に高耐水性、ブロンズ現象の防止等の性能が特に必要とされるため、本発明の水溶性インクの使用が好適である。このインクジェット記録用インクとしては、濾過処理等を行って、ノズルの目詰まり等を防止することが必要なことは言うまでもないが、さらに装置の腐食防止や安全性の面から、pH11より低い値にする必要があり、好ましくはpH7~10の範囲にする。本発明のインクジェット記録方法は、上記の水溶性インクを使用すること以外は、公知の通りの方法であり、特に限定されない。すなわち、例えば電気信号によりピエゾ振動子を用いてインク液滴を形成させ、微小なノズルから吐出させるピエゾ型や、熱エネルギーによりインク中に気泡が発生する際の圧力を用いて微小ノズル\*

#### 水性インク組成

水溶性アゾ染料 [A] リチウム塩型	3.0重量%
Ｌーリジン	1.9重量%
ジエチレングリコール	12.0重量%
N-メチル-2-ピロリドン	5.0重量%
2-プロパノール	3.0重量%
脱塩水	75.1重量%
	100.0重量%

#### 【0016】実施例2

実施例1と同様にして、アミノ酸としてＬーリジンのかわりにＬーアルギニンを液組成中1.8重量%となるように添加し、脱塩水の増量により全量を100.0%として水性インクを調整した。これについて水性インク評価試験を行った結果を後記第1表に示す。

#### 【0017】比較例1

実施例1において、アミノ酸を加えない以外は同様にして、脱塩水の増量により全量を100.0%として水性インクを調整した。これについて水性インク評価試験を行った結果を第1表に示す。

#### 【0018】水性インク評価試験内容

前記実施例及び比較例で調製した水性インクをインクジェットプリンターHG-800（商品名、エプソン社製品）にて印字し、以下の通りの試験を行った。

\*からインク液滴を吐出させるバブルジェット型等のオンデマンド方式等が挙げられる。これらは例えば、特開昭54-51837号公報又は特開昭55-75465号公報等に記載されている。

#### 【0013】

【実施例】本発明を以下の実施例で詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。記録像の濃度に関しては、記録像を印字後24時間放置し、O. D. (Optical Density: 光学濃度) を測定することにより確認された。また記録像の耐水性は耐水性試験の前後のO. D. (Optical Density: 光学濃度) を測定することにより確認された。またブロンズ現象については目視により判定した。

#### 【0014】実施例1

前記構造式[A]においてスルホン酸基のHがリチウムに置き換わった構造の水溶性アゾ染料[A]のリチウム塩型を用い、下記組成の水溶性インクを調整した。本発明においては、例えばインクジェット用には上記水溶性染料、アミノ酸及び水、更に所望により水溶性有機溶媒及び添加剤等を混合し、約4時間攪拌後、ボアサイズが0.2μmのメンブランフィルター（商品名 H020A047A、アドバンテック社製品）にて加圧濾過し、本発明の水溶性インクを製造した。これについて水性インク試験を行った結果を後記第1表に示す。

#### 【0015】

#### 【表1】

① 記録像濃度及び耐水性試験 (O. D. 値及びO. D. 比)  
記録像サンプル（ベタ印字）を24時間乾燥させた後に、マクベス反射濃度計 (RD-914) によりO. D. (Optical Density: 光学濃度) として測定し（初期値）、同一サンプルを25℃の水道水を入れた容器に投入して5分間浸漬させ、乾燥した後にO. D. を測定して（試験値）試験前後の比を下式に求めた。O. D. 初期値をO. D. 値とする。また、O. D. 比が1に近いことは耐水性が良好であることを示す。

#### 【0019】

【数1】O. D. 比 = O. D. (試験値) / O. D. (初期値)

【0020】② 耐水性試験（目視判定）

記録像サンプル（キャラクター印字）を24時間乾燥させた後に、25℃の水道水を入れた容器に投入して5秒間浸漬させた後、引き上げ乾燥したときの文字の滲み程度を目視により判定した。

○：ほとんど滲みが無い

△：やや滲みがある

×：滲みがある

【0021】③ ブロンズ目視判定

記録像サンプル（ベタ印字）を24時間乾燥させた後 \*

第 1 表

	染料	アミノ酸	O.D. 値	O.D. 比	耐水性 目 視	ブロンズ 目視
実施例1	(A)	L-リジン	1.23	0.98	○	○
実施例2	(A)	L-アルギニン	1.16	0.99	○	○
比較例1	(A)	無 添 加	1.03	0.95	△	×

【0023】さらに、上記実施例において染料【A】の20※様にして水性インクの調製及び評価を行なった。この結果を後記第2表に示す。

【0024】実施例3及び比較例2～7

水性インク組成を以下の通りとした以外は実施例1と同※

水性インク組成

水溶性アゾ染料【A】リチウム塩型	3.0重量%
アミノ酸	1.0重量%
ジエチレングリコール	12.0重量%
N-メチル-2-ピロリドン	5.0重量%
2-プロパノール	3.0重量%
脱塩水	76.0重量%
	100.0重量%

【0026】

☆☆【表4】

第2表

	染料	アミノ酸	O.D. 値	O.D. 比	耐水性 目 視	ブロンズ 目 視
実施例3	(A)	L-リジン	1.34	0.99	○	○
比較例2	(A)	DL-フェニルアラニン (中性アミノ酸)	0.95	0.99	△	△
" 3	(A)	DL-セリン (中性アミノ酸)	1.00	0.99	×	○
" 4	(A)	ラウリルジメチルアミノ 酢酸ベタイン (中性アミノ酸誘導体)	0.90	0.99	△	△
" 5	(A)	L-シスチン (含硫黄アミノ酸)	0.95	0.99	△	△
" 6	(A)	DL-アラニン (中性アミノ酸)	1.00	0.99	○	×
" 7	(A)	モノエタノールアミン	1.30	0.98	△	○

\*に、ブロンズ化現象の程度を目視により判定した。

○：ブロンズ化現象が全く見られない。

△：ややブロンズ化現象が見られる。

×：ブロンズ化現象が目立つ。

尚、ブロンズ化現象は、これが起こると、印字濃度

(O.D. 値) 値がブロンズ化現象のない場合よりも低い値となることから確認できる。

【0022】

【表2】

【0025】

【表3】

【0027】上記において、比較例の中性アミノ酸及びその誘導体は、特開平5-295292号公報の実施例等に記載されているものである。これらの比較例では、いずれも記録画像濃度が極めて低く、耐水性、ブロンズ現象の防止の点では、若干効果が見られるものもあるが、本願の塩基性アミノ酸を用いた場合ほど、大きな効果は見られなかった。なお、比較例7において、アミノ酸の代わりにモノエタノールアミンを使用した。この場合は、ブロンズ現象の防止には、本願と同程度の効果が\*

水性インク組成

水溶性アゾ染料〔A〕リチウム塩型	3.0重量%
アミノ酸	2.0重量%
ジエチレングリコール	12.0重量%
N-メチル-2-ピロリドン	5.0重量%
2-プロパノール	3.0重量%
脱塩水	75.0重量%

100.0重量%

【0030】この結果、比較例8のDL-アラニン（中性アミノ酸）を使用した場合は、O. D. 値が1.04、O. D. 比が0.99、耐水性目視の評価は○（ほとんど滲みが無い）、ブロンズ化目視評価は×（ブロンズ現象が目立つ）であった。また、比較例9のL-シスチン（含硫黄アミノ酸）を使用した場合は、L-シスチンの一部がインク中に溶解されず、インクを濾過した際にろ残があった。このようにして得られた水性インクを評価したところ、O. D. 値が1.04、O. D. 比が

\*あるが、耐水性にはやや滲みが見られ、また水性インクとしてのpHが12と高過ぎ、取扱い上、問題があった。

【0028】比較例8及び比較例9

水性インク組成を以下の通りとした以外は実施例1と同様にして水性インクの調製及び評価を行なった。

【0029】

【表5】

0.99、耐水性目視の評価は△（やや滲みがある）、ブロンズ目視評価は×（ブロンズ現象が目立つ）であった。

【0031】

【発明の効果】本発明は水性インクにおいて塩基製アミノ酸を含有することにより、記録像の耐水性が向上し、良好な記録像濃度及び画質が得られ、記録像にブロンズ現象が見られず、安定性に優れた水性インクを得るというものである。

・【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成13年11月20日(2001.11.20)

【公開番号】特開平7-228810  
 【公開日】平成7年8月29日(1995.8.29)  
 【年通号数】公開特許公報7-2289  
 【出願番号】特願平6-315021  
 【国際特許分類第7版】

C09D 11/00 PSZ  
 11/16 PUC

【FI】

C09D 11/00 PSZ  
 11/16 PUC

【手続補正書】

【提出日】平成13年5月8日(2001.5.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水溶性染料と水とからなる水性インクにおいて、塩基性アミノ酸を含有することを特徴とする水性インク。

【請求項2】 インクジェット記録用インクであることを特徴とする請求項1に記載の水性インク。

【請求項3】 水溶性染料が水溶性の酸性染料または水溶性の直接染料であることを特徴とする請求項1又は2に記載の水性インク。

【請求項4】 水溶性染料がアゾ系又はフタロシアニン系色素であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の水性インク。

【請求項5】 水溶性染料が黒色であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の水性インク。

【請求項6】 水溶性染料を水性インクに対して0.1～20重量%含有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の水性インク。

【請求項7】 塩基性アミノ酸を水性インクに対して0.01～20重量%含有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の水性インク。

【請求項8】 水性インクがさらに水溶性有機溶媒を含有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の水性インク。

【請求項9】 水溶性有機溶媒を水性インクに対して1～4重量%含有することを特徴とする請求項8に記載の水性インク。

【請求項10】 少なくとも水溶性染料と水と塩基性アミノ酸を含んでなる水性インクを使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項11】 水溶性染料が水溶性の酸性染料または水溶性の直接染料である水性インクを使用することを特徴とする請求項10に記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】 水溶性染料がアゾ系又はフタロシアニン系色素である水性インクを使用することを特徴とする請求項10又は11に記載のインクジェット記録方法。

【請求項13】 水溶性染料が黒色である水性インクを使用することを特徴とする請求項10ないし12のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項14】 水溶性染料を水性インクに対して0.1～20重量%含有する水性インクを使用することを特徴とする請求項10ないし13のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項15】 塩基性アミノ酸を水性インクに対して0.01～20重量%含有する水性インクを使用することを特徴とする請求項10ないし14のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項16】 水溶性有機溶媒を含有する水性インクを使用することを特徴とする請求項10ないし15のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項17】 水溶性有機溶媒を水性インクに対して1～4重量%含有する水性インクを使用することを特徴とする請求項16に記載のインクジェット記録方法。